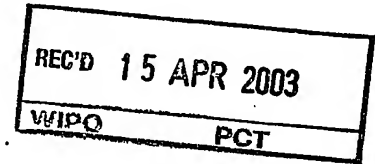


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO - Munich
69
17. März 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 16 998.5

Anmeldetag: 18. April 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen und deren Verwendung als Perfluoralkylierungsreagenzien

IPC: C 07 F 9/50

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agentur

EPO - Munich
69
17. März 2003

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

**Verfahren zur Herstellung von
Perfluoralkylphosphinen und deren Verwendung als
Perfluoralkylierungsreagenzien**

Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen und deren Verwendung als Perfluoralkylierungsreagenzien

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
- 5 Perfluoralkylphosphinen umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator sowie die Verwendung von Perfluoralkylphosphinen als Perfluoralkylierungsreagenzien.
- 10 Perfluoralkylphosphine sind an sich bekannt. Nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren werden einige Verbindungen durch Reduktion entsprechender Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane mit $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ gewonnen (J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, Nr. 11 (1995), Seiten 1334-1337). Nachteilig bei diesem Verfahren ist insbesondere die sehr geringe
- 15 Ausbeute der Perfluoralkylphosphine sowie die relativ aufwendige Herstellung des Reduktionsmittels $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und kostengünstige
- 20 Herstellung von Perfluoralkylphosphinen in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die Perfluoralkylphosphine in hoher Reinheit erhalten werden.

- Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung
- 25 von Perfluoralkylphosphinen gelöst, welches zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator umfaßt.

Die Herstellung der Fluor(perfluoralkyl)phosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V.Ya.

- 5 Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Igantiev, P. Sartori, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

- 10 Erfindungsgemäß können ein oder mehrere Hydrid-Ionen-Donatoren, d.h. Verbindungen, die in Lage sind, ein oder mehrere Hydrid-Ionen (H^-) abzugeben, jeweils einzeln oder in Kombination zum Einsatz kommen, wobei der Einsatz jeweils nur eines Hydrid-Ionen-Donators bevorzugt ist.

- 15 Vorzugsweise ist der Hydrid-Ionen-Donator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrosilanen, Alkylhydrosilanen, Metallhydriden, Borhydriden und Hydroboraten.

- 20 Sofern als Hydrid-Ionen-Donator ein Alkylhydrosilan in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, ist dies bevorzugt Triethylsilan oder Tripropylsilan.

- Kommt als Hydrid-Ionen-Donator ein Borhydrid in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz, ist dies bevorzugt Natriumborhydrid.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wenigstens eine Fluor(perfluoralkyl)phosphoranverbindung der allgemeinen Formel I

- 30
$$(C_nF_{2n+1})_mPF_{5-m}$$

I

mit $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils gleich 1, 2 oder 3 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt.

- 5 Besonders bevorzugte Fluor(perfluoralkyl)phosphoranverbindungen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran.
- 10 Die Umsetzung wenigstens einer Fluor(perfluoralkyl)phosphoranverbindung kann sowohl in einem geeigneten Reaktionsmedium als auch ohne Gegenwart eines Reaktionsmediums durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Reaktionsmedium, da hierdurch die Umweltbilanz des Verfahrens verbessert und die Kosten
- 15 reduziert werden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Hydrid-Ionen-Donatoren werden vorzugsweise im Überschuß, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Fluor(perfluoralkyl)phosphoran, eingesetzt, um
- 20 eine vollständige Umsetzung zu den gewünschten Perfluoralkylphosphinen zu gewährleisten. Ebenfalls bevorzugt können die Hydrid-Ionen-Donatoren äquimolar, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Fluor(perfluoralkyl)phosphoran, eingesetzt werden.

- 25 Die Temperatur während der Umsetzung sowie deren Dauer können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise in Abhängigkeit voneinander sowie in Abhängigkeit von dem eingesetzten Fluor(perfluoralkyl)phosphoran und den jeweils gewählten Ansatzgrößen über einen weiten Bereich variieren. Die jeweils optimale Wahl der Parameter kann vom Fachmann durch einfache
- 30 Vorversuche ermittelt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird während der Umsetzung des Fluor(perfluoralkyl)phosphorans unter Rückfluß erhitzt.

- 5 Die Dauer der Umsetzung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Stunden. Sofern Triethylsilan als Hydrid-Ionen-Donator verwendet wird, beträgt die Dauer besonders bevorzugt 3 bis 15 Stunden, für Natriumborhydrid besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden.
- 10 An die Herstellung eines oder mehrerer Perfluoralkylphosphine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sich, falls erforderlich, eine Reinigung dieser Verbindungen nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden anschließen.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die hergestellten Perfluoralkylphosphine durch ein- oder mehrfache Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck und/oder ggf. unter Inertgasatmosphäre gereinigt und ggf. isoliert werden.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen ermöglicht die kostengünstige Herstellung dieser Verbindungen in großer Ausbeute und in hohen Reinheiten. Es zeichnet sich ferner dadurch aus, daß die zum Einsatz kommenden Hydrid-Ionen-Donatoren käuflich erhältliche, kostengünstige Verbindungen darstellen, die auch im
- 25 großtechnischen Maßstab problemlos gehandhabt werden können. Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Fluor(perfluoralkyl)phosphorane können durch elektrochemische Fluorierung ebenfalls kostengünstig hergestellt werden.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß das erfindungsgemäße Verfahren lösungsmittelfrei durchgeführt werden kann, was die Herstellungskosten der Perfluoralkylphosphine weiter senkt und die Umweltbilanz des erfindungsgemäßen Verfahrens verbessert.

5

Überraschenderweise wurde auch gefunden, daß sich Tris(perfluoralkyl)phosphine zur Perfluoralkylierung chemischer Substrate eignen.

- 10 Die Perfluoralkylierung stellt ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Fluorhaltigen Verbindungen, insbesondere Organofluorverbindungen dar. Als Perfluoralkylierungsreagenzien werden üblicherweise Perfluoralkylhalogenide, insbesondere Perfluoralkyliodide eingesetzt, die als Quelle von Perfluoralkylradikalen fungieren ("Organofluorine Chemistry. Principles and
15 Commercial Applications." Edited by R.E. Banks, Plenum Press, New York 1994; G.G. Furin, "Some new aspects in the application of perfluoralkyl halides in the synthesis of fluorine-containing organic compounds" (Review), Russ.Chem.Rev. (English Translation), 69, Nr. 6 (2000), Seiten 491-522; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyl iodides. A review, Part III.", J. of Fluorine
20 Chem., 108 (2001), Seiten 147-175; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyliodides. Part II.", J. of Fluorine Chem. 96 (1999), Seiten 101-127; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyl radicals from perfluoralkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds", J. of Fluorine Chem., 96
25 (1999), Seiten 1-25; V.N. Boiko, "Ion-radical perfluoralkylation. Part II.", J. of Fluorine Chem., 69 (1994), Seiten 207-212).

- Darüber hinaus werden Perfluoralkylhalogenide zur Herstellung von Perfluoralkyl-, insbesondere Trifluormethyl-Gruppen enthaltenden
30 Organometallverbindungen eingesetzt, die ihrerseits zur Einführung von Perfluoralkylgruppen in organische Moleküle eingesetzt werden können

(D.J. Burton, "Fluorinated organometallics: perfluoralkyl and functionalised perfluoralkyl organometallic reagents in organic synthesis", Tetrahedron, 48, Nr. 2 (1992), Seiten 189-275).

- 5 Des weiteren wurde das Reagenz TMSCF_3 zur nucleophilen Trifluormethylierung entwickelt (G.K. Surya Prakash, "Nucleophilic trifluormethylation tamed", J. of Fluorine Chem., 112 (2001), Seiten 123-131). Durch die Reaktion von langkettigen Perfluoralkyliodiden mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen in Gegenwart von Chlortrimethylsilan wurde
- 10 dieses Verfahren der nucleophilen Perfluoralkylierung auf weitere organische und anorganische Substrate ausgedehnt (V.A. Petrov, Tetrahedron Letters, 42 (2001), Seiten 3267-3269).

- Die vorstehend angegebenen Verfahren zu Perfluoralkylierung haben jedoch
- 15 den Nachteil, daß die entsprechenden Perfluoralkylhalogenide entweder sehr teuer sind, oder deren Nutzung, wie beispielsweise im Falle der Verbindung CF_3Br , nach dem Montreal Protokoll nur sehr eingeschränkt gestattet ist.

- Diese Nachteile führten zu der Entwicklung neuer
- 20 Perfluoralkylierungsreagenzien, wie sie in J.R. Desmurs et al., 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany, 1998, Abstracts A23 and A24 beschrieben sind. Die Herstellung dieser Reagenzien gelingt allerdings nur unter Verwendung von CF_3H , einer hochflüchtigen und schwer handhabbaren Verbindung. Ferner wurden weitere stabile
- 25 Perfluoralkylierungsreagenzien zur nucleophilen Trifluormethylierung entwickelt, wobei zur Synthese dieser Reagenzien vom Methylhemiketal des Fluorals ausgegangen wird, welches zuvor in einem relativ aufwendigen Prozeß hergestellt werden muß. Außerdem ist die Anwendung dieser Reagenzien auf die Trifluormethylierung beschränkt (G.Blond et al.,
- 30 Tetrahedron Letters, 42 (2001), Seiten 2437-2475; T. Billard et al., Eur. J. Org. Chem., 2001, Seiten 1467-1471; T. Billard et al. Tetrahedron Letters, 41

(2000), Seiten 8777-8780; G. Blond et al., J. Org. Chem., 66, Nr. 14 (2001),
Seiten 4826-4830).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die

- 5 Verwendung wenigstens eines Tris(perfluoralkyl)phosphins, zur
Perfluoralkylierung von chemischen Substraten.

Zur Perfluoralkylierung von chemischen Substraten mit

Perfluoralkylphosphinen ist es erforderlich, das zu perfluoralkylierende

- 10 Substrat entweder vor oder während der Umsetzung mit dem jeweiligen
Perfluoralkylphosphin mit wenigstens einer Base zu behandeln. Bevorzugt
erfolgt die Perfluoralkylierung des chemischen Substrates mit wenigstens
einem Perfluoralkylphosphin in Gegenwart wenigstens einer Base.

- 15 Bevorzugt kommen hierfür starke Basen, wie beispielsweise Kalium tert-
Butylat, n-Butyllithium und/oder ein Grignard-Reagenz in Betracht.

Vorzugsweise wird die Perfluoralkylierung in einem geeigneten, ggf. nach
üblichen Verfahren getrocknetem Reaktionsmedium, wie beispielsweise
20 cyclischen oder aliphatischen Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder
Diethylether, durchgeführt.

Als chemische Substrate kommen bevorzugt organische Verbindungen,
insbesondere dreifach koordinierte Organborverbindungen sowie Carbonyl-

- 25 Gruppen aufweisende organische Verbindungen in Betracht.

Als Organoborverbindungen kommen bevorzugt Tris-(C₁₋₃)-Alkylborate,
besonders bevorzugt Trimethylborat zum Einsatz.

- 30 Bevorzugte Carbonylgruppen-aufweisende Verbindungen sind ggf.
substituierte Diarylketonverbindungen, insbesondere Benzophenon.

Vorzugsweise kann die Perfluoralkylierung chemischer Substrate mit Perfluoralkylphosphinen unter Inertgasatmosphäre, wie z.B. Argon oder Stickstoff, durchgeführt werden.

5

Die Verwendung von Tris(perfluoralkyl)phosphinen als Perfluoralkylierungsreagenzien ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil diese Verbindungen, im Gegensatz zu vielen anderen Perfluoralkylierungsreagenzien, stabile Verbindungen darstellen, was ihre einfache, sichere Handhabung ermöglicht.

10

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker Avance 300 NMR Spektrometers mit folgenden Frequenzen aufgenommen:

15

300,1 MHz für ^1H
282,4 MHz für ^{19}F und
96,3 MHz für ^{11}B .

20

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät vom Typ AMD 604 (Deutschland) gemessen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Beispiele

Beispiel 1a:

5 Herstellung von Tris(pentafluorethyl)phosphin

- In einem FEP(Fluorethylenpolymer)-Kolben wurden 56,0 g (131,4 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran und 38,0 g (326,8 mmol) Triethylsilan unter heftigem Rühren für 12 Stunden bei einer Badtemperatur von 110 °C am
- 10 Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Normaldruck unter einer Inertgasatmosphäre destilliert und 48,0 g der Fraktion mit einem Siedebereich von 81-85 °C aufgefangen. Diese Fraktion wurde anschließend auf -20°C abgekühlt und die untere Phase (gewünschtes Produkt) abgetrennt. Es wurden 42,2 g von nahezu reinem
- 15 Tris(pentafluorethyl)phosphin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 82,8 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

20

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , interne Referenz CCl_3F)

-82,4 dt (CF_3); -106,5 ppm dq (CF_2); $J^2_{\text{P,F}} = 49,3 \text{ Hz}$; $J^3_{\text{P,F}} = 15,8 \text{ Hz}$; $J^3_{\text{F,F}} = 3,1 \text{ Hz}$

25

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4)

13,3 sep of dec

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, Nr. 11 (1995), Seiten 1334-1337 bekannten Werten.

5 **Hochauflösendes Massenspektrum:**

Berechnet (M⁺): 387,949812

Gefunden (M⁺): 387,949842

Beispiel 1b:

10

Herstellung von Tris(pentafluorethyl)phosphin

In einem Glaskolben wurden 230,0 g (0,54 mol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran und 41,2 g (1,089 mol) Natriumborhydrid unter heftigem

- 15 Rühren für 3 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 110 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck (2 KPa) destilliert und zwei Fraktionen des Produkts in Kühlfallen mit einer Temperatur von -78°C bzw. - 195 °C aufgefangen. Zur weiteren Reinigung wurden die vereinigten Produkte von beiden Fällen bei Normaldruck unter
- 20 Inertgas-Atmosphäre destilliert, wobei die Fraktion im Siedebereich 85-87 °C aufgefangen wurde. Es wurden 194,0 g reines Tris(pentafluorethyl)phosphin erhalten. Die Ausbeute betrug 93 %, bezogen auf die Menge an eingesetztem Difluortris(pentafluorethyl)-phosphoran.

- 25 Das so erhaltene Produkt wurde mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen denen aus Beispiel 1a.

Beispiel 2:

Herstellung von Tris(n-nonafluorbutyl)phosphin

- 5 In einem FEP-Kolben wurden 19,7 g (27,13 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und 10,0 g (86,0 mmol) Triethylsilan unter heftigem Rühren für 15 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 140 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck (1,73 kPa) destilliert und die Fraktion mit einem Siedepunkt von 87 °C
- 10 aufgefangen. Es wurden 15,0 g der klaren, farblosen Flüssigkeit von Tris(n-nonafluorbutyl)phosphin erhalten. Die Ausbeute betrug 80,3 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

- Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie
- 15 sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , interne Referenz ppm CCl_3F)

-81,4 t (CF_3); -102,2 dm (CF_2); -118,9 dm (CF_2); -126,3 m (CF_2); $J^2_{\text{P,F}} = 37,7$

- 20 Hz; $J^3_{\text{P,F}} = 35,2$ Hz; $J^4_{\text{F,F}} = 9,6$ Hz

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4)

23,3 m

25

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, Nr. 11 (1995), Seiten 1334-1337 bekannten Werten.

30

Beispiel 3:

Herstellung von Bis(n-nonafluorbutyl)phosphin

- 5 In einem FEP-Kolben wurden 4,6 g (8,7 mmol) Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran und 4,32 g (27,3 mmol) Tripropylsilan unter heftigem Rühren für 3 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 70 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei Normaldruck und unter Inertgas-Atmosphäre destilliert und die Fraktion im Siedebereich von 130-135
- 10 °C aufgefangen. Es wurden 3,0 g der klaren, farblosen Flüssigkeit von Bis(n-nonafluorbutyl)phosphin erhalten. Die Ausbeute betrug 73,3 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

- Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie
- 15 charakterisiert. Die Spektren wurden für die reine Flüssigkeit unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Acetonitril- D_3 Film als externer "lock" und CCl_3F oder 85 % H_3PO_4 in D_2O als externe Referenz gemessen.

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

- 20 -81,6 m (CF_3); -120,2 m (CF_2); -121,1 m (CF_2); -126,0 m (CF_2)

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

140,0 dm; $J_{\text{P,H}}^1 = 1025 \text{ Hz}$

Beispiel 4:

Perfluoralkylierung von Benzophenon

- 5 5,81 g (14,97 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphin wurden unter Inertgas-
Atmosphäre zu einer Lösung von 1,68 g (14,97 mmol) Kalium-tert.-Butylat und
2,72 (14,93 mmol) Benzophenon in 20 cm³ getrocknetem Tetrahydrofuran
unter Kühlung mit einem Wasserbad so zugegeben, daß die Temperatur des
Reaktionsgemisches bei ca. 20 °C lag. Anschließend wurde die
10 Reaktionsmischung eine Stunde bei Normaltemperatur nachgerührt, mit 20
cm³ einer 0,1 N Lösung von HCl versetzt und zweimal mit jeweils 75 cm³
Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden dreimal mit jeweils
20 cm³ Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat
getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und das
15 gewünschte Produkt aus n-Hexan auskristallisiert. Es wurden 2,8 g
2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol mit einem Schmelzpunkt im
Bereich von 82-83 °C erhalten.
Die Ausbeute betrug 62 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an
Benzophenon.
20 Das so erhaltene Produkt wurde mittels ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie
durch hochauflösende Massenspektroskopie charakterisiert:

¹⁹F NMR Spektrum; δ, ppm:

- 25 (Lösungsmittel CDCl₃, interne Referenz CCl₃F)
-77,6 s (CF₃); -116,9 m (CF₂)

¹H-NMR Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel CDCl₃, Referenz TMS)

- 30 7,53-7,67 m (2H), 7,30-7,47 m (3H), 2,85 br.s (OH)

Der Schmelzpunkt sowie die gefundenen chemischen Verschiebungen stimmen mit den aus der Veröffentlichung von L.S. Chen, J. of Fluorine Chem., 20 (1982), Seiten 341-348 bekannten Werten überein.

5 Hochauflösendes Massenspektrum:

Berechnet (M⁺): 302,073006

Gefunden (M⁺): 302,073115

Elementaranalyse:

10 Gefunden; C 59,67 %; H 3,62 %

Berechnet für (C₆H₅)₂C(OH)C₂F₅: C 59,61%; H 3,67 %

Beispiel 5:

15 Kaliumpentafluorethyltrifluorborat (C₂F₅)BF₃K

a)

9,78 g (25,21 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphin wurden langsam unter
20 Inertgas-Atmosphäre zu einer gerührten Lösung von 30 mmol n-Butyllithium
(15 cm³ einer 2 M Lösung in Cyclohexan) in 70 cm³ getrocknetem Diethylether
unter Kühlung so zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches
bei ca. - 60 °C lag.

Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten bei - 55 °C
25 nachgerührt und eine Lösung von 3,31 g (31,85 mmol) Trimethylborat
(CH₃O)₃B in 5 cm³ getrocknetem Diethylether zugegeben.

Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde auf Normaltemperatur gebracht
und mit 30 cm³ Flusssäure (48 %ige wäßrige Lösung) versetzt und
30 anschließend weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

- Im Anschluß daran wurden 10,0 g (128 mmol) Kaliumhydrogendifluorid zugegeben und weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Rühren über festem Kaliumcarbonat neutralisiert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat
- 5 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und der so erhaltene Rückstand in einer möglichst geringen Menge Tetrahydrofuran gelöst. Durch Zugabe von Chloroform wurde dann ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und getrocknet wurde. Es wurden 3,30 g
- Kaliumpentafluorethyltrifluorborat in Form eines weißen Feststoffes erhalten.
- 10 Die Ausbeute betrug 58 %, bezogen auf das eingesetzte Tris(pentafluorethyl)phosphin.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

15

^{11}B -NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D6, externe Referenz $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$):

0,2 tq; $J^1_{\text{B,F}} = 41,0 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 20,0 \text{ Hz}$

20 ^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D6, interne Referenz CCl_3F)

-83,3 q (CF_3); -136,2 q, (CF_2); -153,5 q (BF_3); $J^1_{\text{B,F}} = 41,2 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 19,9 \text{ Hz}$;

$J^4_{\text{F,F}} = 4,9 \text{ Hz}$.

25 Elementaranalyse:

Berechnet (für $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}_3\text{K}$): C 10,63 %

Gefunden C 10,56 %

b)


Kaliumpentafluorethyltrifluorborat ($\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3\text{K}$)

- 5 20,81 g (53,63 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphin wurden unter Inertgasatmosphäre langsam zu einer gerührten Lösung von 60 mmol Methylmagnesiumchlorid (20 cm^3 einer 3 M Lösung in Tetrahydrofuran) in 100 cm^3 getrocknetem Tetrahydrofuran unter Kühlung so zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches bei ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ lag.
- 10 Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ nachgerührt und 6,24 g (60,04 mmol) Trimethylborat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ zugegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde auf Normaltemperatur gebracht und mit 25 cm^3 Flusssäure (48 %ige wäßrige Lösung) versetzt und anschließend weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- 15 Im Anschluß daran wurden 15,0 g (192 mmol) Kaliumhydrogendifluorid zugegeben und weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Rühren über festem Kaliumcarbonat neutralisiert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und der so
- 20 erhaltene Rückstand in einer möglichst geringen Menge Tetrahydrofuran gelöst. Durch Zugabe von Chloroform wurde dann ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und getrocknet wurde. Es wurden 6,30 g
- 25 Kaliumpentafluorethyltrifluorborat in Form eines weißen Feststoffes erhalten. Die Ausbeute betrug 52 %, bezogen auf das eingesetzte Tris(pentafluorethyl)phosphin.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter 1a genannten Signalen überein.

Beispiel 6:

- 1,925 g (20,53 mmol) Lithiumtetrafluorborat, LiBF_4 wurden in 10 cm^3 trockenem Dimethylcarbonat gelöst. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur
- 5 eine Lösung aus 4,639 g (20,53 mmol) Kaliumpentafluorethyltrifluorborat (C_2F_5) BF_3K in 19 cm^3 trockenem Dimethylcarbonat hinzugegeben. Der weiße Niederschlag von KBF_4 wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei verringertem Druck (1,3 Pa) entfernt. Der Rückstand (5,525 g, Ausbeute: 95 %) bestand aus Lithiumpentafluorethyltrifluorborat als Komplex mit
- 10 Dimethylcarbonat (1:1) (C_2F_5) $\text{BF}_3\text{Li} \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$.

 Die Struktur wurde durch die ^{19}F -, ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren bestätigt.

^1H -NMR-Spektrum, δ , ppm

- 15 (Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 , Referenz: TMS):
3,74 s, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$.

^{11}B -NMR-Spektrum, δ , ppm

(Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 , Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -extern)

- 20 -0,1 tq; $J^1_{\text{B,F}} = 40,4 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 19,9 \text{ Hz}$.

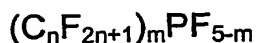
 ^{19}F -NMR-Spektrum, δ , ppm

(Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 , Referenz: CCl_3F –intern)

- 83,27 q (CF_3); -136,14 q (CF_2); -154,03 q (BF_3); $J^1_{\text{B,F}} = 41,2 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 19,9 \text{ Hz}$;
- 25 $J^4_{\text{F,F}} = 4,9 \text{ Hz}$.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen, dadurch gekennzeichnet, daß es zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator umfaßt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluor(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung der allgemeinen Formel I



I

eingesetzt wird, worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils gleich 1, 2 oder 3 bedeutet, eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluor(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion ohne Reaktionsmedium durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrid-Ionen-Donator eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrosilanen, Alkylhydrosilanen, Metallhydriden, Borhydriden und Hydroboraten ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylhydrosilan Triethylsilan oder Tripropylsilan ist.
- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Borhydrid Natriumborhydrid ist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrid-Ionen-Donator äquimolar oder im Überschuß, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Fluor(perfluoralkyl)phosphoran, eingesetzt wird.
10
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß während der Umsetzung unter Rückfluß erhitzt wird.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Umsetzung 0,5 bis 20 Stunden, vorzugsweise 1 bis 15 Stunden beträgt.
- 20 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Perfluoralkylphosphin(e) durch Destillation, vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, gegebenenfalls unter vermindertem Druck gereinigt wird/werden.
25
12. Verwendung wenigstens eines Tris(perfluoralkyl)phosphins zur Perfluoralkylierung chemischer Substrate.
13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Perfluoralkylierung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.
- 30 14. Verwendung gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate organische Verbindungen, vorzugsweise dreifach

koordinierte Organoborverbindungen und/oder Carbonyl-Gruppen-haltige organische Verbindungen eingesetzt werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens
5 eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator sowie die Verwendung von Tris(perfluoralkyl)phosphinen als Perfluoralkylierungsreagenzien.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.